

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08L 83/12, A61K 7/48, 7/06</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/31751</b> (43) Date de publication internationale: 23 juillet 1998 (23.07.98)		
(21) Numéro de la demande internationale:	PCT/FR97/02473	(81) Etats désignés: AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).			
(22) Date de dépôt international:	31 décembre 1997 (31.12.97)				
(30) Données relatives à la priorité:	97/00294 14 janvier 1997 (14.01.97) FR				
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ):	L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).	<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>			
(72) Inventeurs; et					
(75) Inventeurs/Déposants ( <i>US seulement</i> ):	DUBIEF, Claude [FR/FR]; 9, rue Edmond Rostang, F-78150 Le Chesnay (FR). DUPUIS, Christine [FR/FR]; 15, rue Seveste, F-75018 Paris (FR).				
(74) Mandataire:	ANDRAL, Christophe; L'Oréal / DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).				
<b>(54) Title: THICKENED AQUEOUS COMPOSITION AND USE</b>					
<b>(54) Titre: COMPOSITION ÉPAISSIE AQUEUSE ET UTILISATION</b>					
<b>(57) Abstract</b>					
The invention concerns an aqueous composition, containing the combination of an amphiphilic polymer containing at least a fatty chain and hydrophilic units, and of a polyoxyalkylene as well as the use of a novel thickening system in an aqueous composition for use in particular in cosmetics.					
<b>(57) Abrégé</b>					
La présente invention a trait à une composition aqueuse, comprenant l'association d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles, et d'une silicone polyoxyalkylénée ainsi qu'à l'utilisation de ce nouveau système épaisissant dans une composition aqueuse susceptible d'être utilisée notamment dans le domaine de la cosmétique.					

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

## 1

**Composition épaissie aqueuse et utilisation**

La présente invention a trait à une composition aqueuse comprenant un nouveau système épaississant, ainsi qu'à l'utilisation de ce nouveau système épaississant dans une composition aqueuse susceptible d'être utilisée notamment dans le domaine de la cosmétique.

Il est connu d'utiliser en tant qu'agent épaississant des milieux aqueux, des polymères hydrosolubles ou hydrodispersibles, et notamment des polymères éventuellement réticulés. L'épaississement est alors provoqué par l'enchevêtrement des chaînes de polymères, lesdits polymères amphiphiles ayant de préférence une longueur de chaîne importante et un poids moléculaire élevé.

Il est également connu d'utiliser comme épaississant des milieux aqueux, des polymères hydrophiles comportant des groupements hydrophobes se présentant sous forme de séquences, de greffons et/ou de groupes latéraux répartis de façon aléatoire. Ces polymères amphiphiles permettent d'obtenir un épaississement important du milieu même lorsqu'ils sont utilisés en faible quantité. L'épaississement est généré par la formation d'agrégats entre les groupes hydrophobes du polymère amphiphile, ces agrégats constituant des points de réticulation physique entre les chaînes macromoléculaires.

Toutefois, on a constaté que la présence de polymères hydrophiles à groupements hydrophobes, même en faible quantité, dans des compositions notamment cosmétiques, pouvait modifier de façon indésirable les propriétés cosmétiques desdites compositions, par exemple les propriétés de toucher ou d'étalement.

D'autre part, il est également connu de préparer des compositions capillaires sous forme de gel comprenant des polymères à motifs hydrophobes associés à des tensioactifs; le gel est alors formé grâce à la formation de micelles mixtes.

2

Toutefois, on a constaté que la texture obtenue était souvent cassante ce qui rendait la composition difficilement préhensile; de plus, la présence d'un excès en tensioactif pouvait conduire à certains inconvénients dans le domaine des compositions non rincées.

5

La demande de brevet EP 0 412 706 décrit un support particulier pour des compositions cosmétiques et destiné à produire une rhéologie ressemblant à celle d'un gel. Ce véhicule comprend un polymère épaississant et un tensioactif. Le polymère épaississant est un polymère non-ionique, dont le squelette est soluble dans l'eau et dont les greffons sont hydrophobes. Il peut être par exemple un éther de cellulose rendu hydrophobe. Le tensio-actif peut être une silicone copolyol.

Néanmoins, ce système de véhicule limite la gamme des viscosités des compositions obtenues et ne permet pas d'obtenir des gels d'aspect limpide. Par ailleurs, les propriétés cosmétiques obtenues avec ce support restent insuffisantes, notamment si l'on augmente la concentration en polymères pour augmenter l'épaisseur.

Ainsi, il subsiste le besoin d'un système épaississant permettant d'épaissir, voire de gélifier, de manière convenable, dans une très large gamme de viscosités, une composition comprenant une phase aqueuse, sans influer sur les propriétés cosmétiques desdites compositions.

La présente invention a pour but de proposer un tel système épaississant, qui permet de plus d'obtenir un épaississement adéquat en utilisant une très faible quantité de polymère amphiphile épaississant.

Un objet de la présente invention est donc une composition aqueuse, comprenant l'association d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles, et d'une silicone polyoxyalkylénée, le polymère amphiphile n'étant pas un éther de cellulose rendu hydrophobe.

3

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de l'association d'une silicone polyoxyalkylénée et d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles, en tant qu'agent épaississant, notamment dans une composition comprenant une phase aqueuse, le polymère amphiphile n'étant pas un éther de cellulose rendu hydrophobe.

Enfin un autre objet de l'invention est l'utilisation d'une silicone polyoxyalkylénée pour améliorer le pouvoir épaississant d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles dans une composition comprenant une phase aqueuse, le polymère amphiphile n'étant pas un éther de cellulose rendu hydrophobe.

On a donc constaté qu'une telle association permettait d'obtenir, en milieu aqueux, une forte augmentation de la viscosité pouvant aller jusqu'à la gélification totale du milieu.

Il est donc possible de parvenir au même niveau d'épaisseur, voire de gélification, en utilisant des quantités plus faibles de polymère amphiphile, tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques. Il est à noter que selon le polymère amphiphile et les quantités auxquelles il est utilisé en présence de silicone, son utilisation en absence de silicone polyoxyalkylénée ne permet pas forcément d'obtenir un épaississement du milieu.

L'interaction silicone polyoxyalkylénée/polymère amphiphile permet donc de régler très facilement le degré de viscosité du milieu par simple mélange, dans des proportions ajustables à volonté.

D'autre part, la composition cosmétique, et notamment capillaire, obtenue, s'étale aisément, présente une meilleure préhension, ainsi qu'une bonne élimination au rinçage.

Sans être tenu par cette explication, on peut considérer que, dans le cadre de l'invention, l'augmentation de la viscosité du milieu résulte d'une réticulation physique entre les chaînes de polymère et la silicone, ladite réticulation étant 5 réversible et faisant intervenir des associations ou interactions de type hydrophobe entre, d'une part, les groupes hydrophobes du polymère amphiphile et d'autre part, les sites hydrophobes de la silicone.

Ces interactions de type hydrophobe conduisent alors au réseau de 10 gélification.

Les polymères susceptibles d'être utilisés dans la présente invention sont des polymères amphiphiles qui comportent au moins une chaîne grasse, donc une partie hydrophobe, et des motifs hydrophiles, donc une partie hydrophile.

15 La partie hydrophobe peut être en nombre réduit vis-à-vis du reste de la chaîne polymérique, et peut se situer latéralement à la chaîne et être répartie de façon aléatoire (copolymères statistiques) ou répartie sous forme de séquences ou de greffons (copolymères blocs ou copolymères séquences).

20 On peut utiliser des polymères solubles dans l'eau, ou hydrodispersibles. De préférence, les polymères amphiphiles utiles selon l'invention ne sont pas réticulés.

25 Les polymères amphiphiles peuvent être de toute nature chimique; on peut ainsi choisir des polymères naturels, éventuellement modifiés; des polymères radiculaires notamment vinyliques ou acryliques; des polycondensats; et leurs mélanges.

Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, et sont de préférence anioniques ou non ioniques.

5

Par l'expression "chaîne - hydrophobe" on doit entendre selon l'invention, un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifiée ayant de 8 à 28 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes tels l'oxygène, l'azote ou le soufre.

5

On peut en particulier citer, parmi les polymères amphiphiles selon l'invention les polymères dérivés de polymères naturels suivants :

- les celluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle ou leurs mélanges où les groupes alkyle sont de préférence en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, notamment les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées telles que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C<sub>12</sub>) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C<sub>12</sub>) et CRODACEL QS (alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société CRODA;
- les galactomannanes possédant des substituants hydrophobes, et notamment les gommes de guar substituées hydrophobe ( notamment ceux décrits dans EP281360) et les gommes d'hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub>) commercialisé par la société LAMBERTI, les produits MIRACARE XC95-3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) commercialisés par la société RHONE POULENC ;
- des pullulons modifiés par des groupes hydrophobes, en particulier des groupes cholestérol ;
- des gélatines modifiées par des groupes hydrophobes, et notamment modifiées par des groupes alkyles en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>;
- des mucopolysaccharides tels que ceux constitués de glycosaminoglycane et d'acide hyaluronique.

6

Parmi les polycondensats utiles selon l'invention, on peut citer les polyuréthannes associatifs qui sont des copolymères séquences non ioniques comportant dans la chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylène et des séquences hydrophobes qui peuvent être 5 des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

Les copolymères séquences résultant peuvent être du type tribloc ou multibloc. Les séquences hydrophobes peuvent donc être chaque extrémité de la chaîne (copolymères triblocs à séquence centrale polyoxyéthylène) ou réparties à la 10 fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymères multiséquencés). Ils peuvent également être également en greffons ou en étoile.

On peut citer les polymères décrits dans l'article de ZEYING MA, J. of Appl. Polymer Sci, vol. 49, 1509-27 (1993).

15 Parmi les polymères commerciaux, on peut citer les produits SER-AD FX1100 et SER-AD FX1035 commercialisés par la société HOLS.

20 Parmi les polymères amphiphiles radiculaires utiles selon l'invention, on peut citer les polymères acryliques anioniques, en dispersion aqueuse, désignés généralement sous le nom de HASE (hydrophobically modified alkalisoluble or swellable emulsion).

Ce sont des copolymères acryliques existant sous forme de dispersions dans l'eau à pH acide et qui peuvent se solubiliser dans l'eau par neutralisation complète des groupes anioniques, c'est-à-dire au-delà de pH 8.

25 Ces copolymères sont généralement des terpolymères entre un monomère porteur de groupe acide carboxylique (acide acrylique, méthacrylique), un monomère relativement insoluble à l'eau du type acrylate ou méthacrylate en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tel que l'acrylate d'éthyle, et un troisième monomère porteur d'un groupe hydrophobe, qui peut être rattaché latéralement à la chaîne principale. Ce groupe hydrophobe peut être un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 30 et/ou un groupe cycloalkyle en -C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> et/ou un groupe aryle. Le groupe hydrophobe peut être rattaché à la chaîne principale directement par

l'intermédiaire d'une liaison éther, ester ou amide, carbamate ou urée. Il peut également être rattaché à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une séquence polyoxyéthylénée, elle-même fixée à la chaîne par une liaison éther, ester, amide, carbamate ou urée. Dans ce dernier cas, les groupes latéraux sont généralement de petits greffons à séquence hydrophile et hydrophobe et les propriétés d'épaisseur des milieux aqueux sont plus performantes.

De telles dispersions aqueuses de polymère amphiphile sont notamment décrites dans SHAY, (Surface Coatings International, 1993 (11) 446-453), et dans les brevets US4421902, US4423199 et US4663385 de Rohm et Haas, et US4384096 de Dow Corning.

On peut également citer les produits Acusol 823 et les Acrysol 25 ou 22 commercialisés par la société Rohm & Haas.

Parmi les polymères radicalaires selon l'invention, on peut encore citer:

- les copolymères acide acrylique ou acide méthacrylique avec les Nalkylacrylamides, et en particulier, les copolymères acide acrylique/Nalkylacrylamides ayant un groupe alkyle de C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> tels que ceux décrits dans l'article MAGNY et al., Double Liaison, 451, p 52-55 (1993). Ils peuvent être obtenus par copolymérisation directe ou par amidification ultérieure de la chaîne d'acide acrylique. Selon le mode opératoire utilisé, les groupes hydrophobes alkyles peuvent être répartis de façon aléatoire (amidification en solution organique homogène) ou sous forme séquencée (amidification en milieu aqueux où l'amine forme initialement des agrégats de type micellaire).
- les copolymères entre un monomère à groupe acide carboxylique, par exemple l'acide méthacrylique, et des méthacrylates d'esters ou d'amides porteurs de groupes hydrophobes cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que des groupes isobornyle ou adamantyle.
- les copolymères avec des monomères perfluorés en particulier les copolymères avec le (méthacrylate de perfluorohexyle; des copolymères entre un monomère porteur d'un groupe acide sulfonique (en particulier acide

acrylamido-2-méthyl-2 propane sulphonique, acide styrène sulphonique) et un alkyle (méth)acrylamide possédant au moins 8 carbones.

- les copolymères acryliques non ioniques, et notamment des copolymères du type acrylamide/N-alkylacrylamide, tels que ceux décrits dans GOODVIN et al., Polymer in Aqueous Media = Performance Through Association, (J.E. Glassed) Adv. Chem. Ser. 223; Am. Chem. Soc., Washington DC, p '365 (1989).
- les polymères d'acide (méthacrylique modifiés par des groupes comportant au moins une chaîne grasse ou les copolymères d'acide (méthacrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ; ces monomères sont choisis parmi les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile ou bien leurs mélanges ; on peut citer à titre d'exemple :
  - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> tels que le produit ACUSOL 823 commercialisé par la société ROHM & HAAS et le produit IMPERON R commercialisé par la société HOECHST;
  - les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle tels que les produits COATEX SX commercialisés par la société COATEX ;
  - les copolymères acide (méth)acrylique / acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> allyl éther d'alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> polyéthoxylé dans lesquels au moins un des contient une chaîne alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> tels que les produits RHEOVIS -CR, -CR3, -CR2 et -CRX commercialisés par la société ALLIED COLLOIDS ;
  - les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 2000 commercialisé par COATEX ;
  - les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryl polyoxyéthyléné tels que les produits ACRYSOL 22, ACRYSOL25 et DW-1206A commercialisés par la société ROHM & HAAS ;

- les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 3000 commercialisé par COATEX;

5 - les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryle polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné tels que les produits 8069-72A et 8069-72B commercialisés par NATIONAL STARCH;

10 - les copolymères acide méthacrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant une chaîne grasse tels que le produit 8069-146A commercialisé par NATIONAL STARCH;

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>. De préférence en C<sub>15</sub>/acrylate de polyéthylèneglycol (de préférence de 20 à 30 moles d'oxyde d'éthylène) tels que le produit DAPRAL GE 202 commercialisé par la société AKZO ;

15 - les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>/monomère amphiphile comportant une chaîne hydrocarbonée en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> (par exemple alkyle ou alkényle) comprenant des groupements uréthane tels que le produit ADDITOL VXW 1312 commercialisé par HOECHST;

20 - les polymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse (chaîne hydrocarbonée en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> tels que alkyle ou alkényle) tels que le produit CS-0406 commercialisé par ROHM & HAAS.

Parmi les polymères amphiphiles, on préfère, ceux choisis dans le groupe constitué par :

25

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>/méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, par exemple à l'aide de 20 moles d'oxyde d'éthylène tels que le produit commercialisé sous la dénomination de "ACRYSOL ICS-I®" par la Société ROHM & HAAS,

10

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/ acrylate d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, tels que le produit commercialisé sous la dénomination de "IMPERON R®" par la Société HOECHST,

5 - les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>/allyl éther d'alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> polyéthoxylé dans lesquels au moins un des monomères comprend un alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, tels que les produits commercialisés sous les dénominations de "RHEOVIS-CR®, -CR<sub>2</sub>®, -CR<sub>3</sub>® et -CRX®" par la SOCIETE ALLIED COLLOIDS,

10 - les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/ méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné, tels que ceux commercialisés sous les dénominations D"ACRYSOL 25®" et de "DW-1206A®" par la Société ROHM & HAAS.

15 Selon leur nature, les polymères amphiphiles selon l'invention peuvent être utilisés sous forme de solutions aqueuses ou sous forme de dispersions aqueuses.

On peut indifféremment employer un polymère filmogène ou un polymère non filmogène, voire un mélange de polymère filmogène et non filmogène.

20

Les compositions selon l'invention comprennent en outre nécessairement au moins une silicone polyoxyalkylénée.

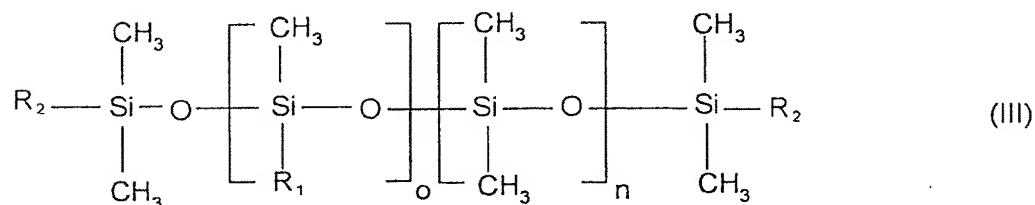
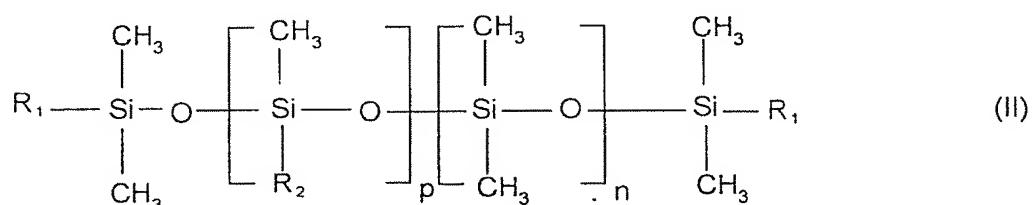
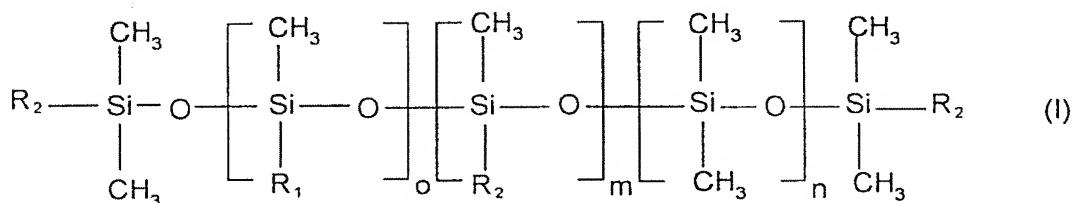
25 Selon l'invention, on désigne par silicone polyoxyalkylénée toute silicone comportant au moins un groupement oxyalkyléné de type (-C<sub>x</sub>H<sub>2x</sub>O)<sub>a</sub> dans lequel x peut varier de 2 à 6 et a est supérieur ou égal à 2.

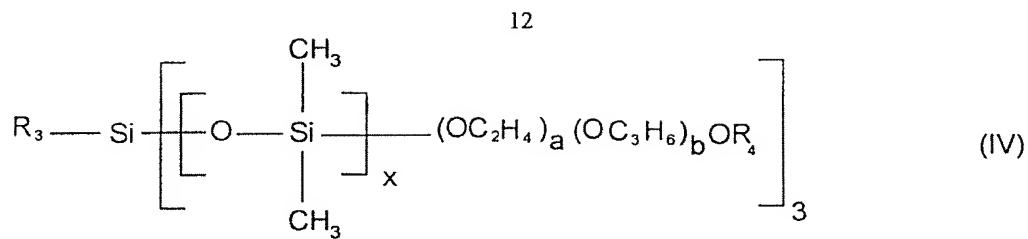
30 Dans tout ce qui suit ou qui précède, on entend désigner par silicone, en conformité avec l'acception générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnarisés, et constitués pour l'essentiel par une

11

répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les 5 radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle.

Conformément à l'invention, les silicones oxyalkylénées sont choisies parmi les 10 composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) ou (V):





formules (I), (II), (III) et (IV) dans lesquelles:

- R<sub>1</sub>, identique ou différent, représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> ou phényle,
- R<sub>2</sub>, identique ou différent, représente un radical -C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-O-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>a</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>b</sub>-R<sub>5</sub> ou un radical -C<sub>c</sub>H<sub>2c</sub>-O-(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>a</sub>-R<sub>5</sub>,
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, et de préférence le radical méthyle,
- R<sub>5</sub>, identique ou différent, est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 12 atomes de carbone; un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié, de 2 à 30 atomes de carbone, un radical hydroxyle, -SO<sub>3</sub>M, aminoalcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué sur l'amine, aminoacyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué sur l'amine, -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOM)<sub>2</sub>, aminoalkyle éventuellement substitué sur l'amine et sur la chaîne alkyle, carboxyacyle en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, un groupement éventuellement substitué par un ou deux radicaux aminoalkyle substitués, -CO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOM, -COCHR<sub>7</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOM, -NHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>OH, -NH<sub>3</sub>Y, un groupement phosphate, -M, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, Na, K, Li, NH<sub>4</sub> ou une amine organique,
- R<sub>7</sub> désigne un atome d'hydrogène ou un radical SO<sub>3</sub>M,
- d varie de 1 à 10,
- m varie de 0 à 20,
- n varie de 0 à 500,
- o varie de 0 à 20,
- p varie de 1 à 50,

13

- a varie de 0 à 50,
- b varie de 0 à 50,
- a + b est supérieur ou égal à 2,
- c varie de 0 à 4,

5 - x varie de 1 à 100,

- Y représente un anion minéral ou organique monovalent tel que halogénure (chlorure, bromure), sulfate, carboxylate (acétate, lactate, citrate), sous réserve que lorsque la silicone est de formule (II) avec R<sub>5</sub> désignant hydrogène alors n est supérieur à 12.

10

De telles silicones sont par exemple commercialisées par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations commerciales ABIL WE 09, ABIL EM 90, ABIL B8852, ABIL B8851, ABIL B 8843, ABIL B8842, par la société DOW CORNING sous les dénominations FLUID DC 190, DC 3225 C, Q2-5220, 15 Q25354, Q2-5200, par la société RHONE POULENC sous les dénominations SILBIONE HUILE 70646, RHODORSIL HUILE 10634, par la société GENERAL ELECTRIC sous les dénominations SF1066, SF1188, par la société SWS SILICONES sous la dénomination SILICONE COPOLYMER F 754, par la société AMERCHOL sous la dénomination SILSOFT BEAUTY AID SL, par la 20 société SHIN-ETSU sous la dénomination KF 351, par la société WACKER sous la dénomination BELSIL DMC 6038, par la société SILTECH sous les dénominations SILWAX WD-C, SILWAX WD-B, SILWAX WD-IS, SILWAX WSL, SILWAX DCA 100, SILTECH AMINE 65, par la société FANNING CORPORATION sous les dénominations FANCORSIL SLA, FANCORSIL 25 LIM1, par la société PHOENIX sous la dénomination PECOSIL.

Ces silicones sont notamment décrites dans les brevets US-A-5 070 171, US-A-5149765, US-A-5093452 et US-A-5091493.

30 De préférence, on utilise les silicones polyoxyalkylénées répondant aux formules générales (II) ou (III). Plus particulièrement, ces formules répondent à au moins une des, et de préférence toutes les, conditions suivantes :

- c est égal à 2 ou 3.
- R<sub>1</sub> désigne le radical méthyle.
- R<sub>5</sub> représente un radical méthyle, un radical acyle en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, -CO(CH<sub>2</sub>)<sub>d</sub>COOM.

5 - a varie de 2 à 25 et plus particulièrement de 2 à 15.

- b est égal à 0.
- n varie de 0 à 100.
- p varie de 1 à 20.

Les silicones polyoxyalkylénées selon l'invention peuvent également être  
10 choisies parmi les silicones de formule (V) suivante :

$$([Z(R_2SiO)_qR'_2SiZO][(C_nH_{2n}O)_r])_s \quad (V)$$

formule (V) dans laquelle:

- R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné  
15 monovalent,
- n est un nombre entier allant de 2 à 4,
- q est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et  
200 et encore plus particulièrement entre 4 et 100.
- r est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et  
200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- s est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et  
1 000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300.

25 - Z représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène,

- le poids moléculaire moyen de chaque bloc siloxane est compris entre environ 400 et environ 10.000, celui de chaque bloc polyoxyalkylène étant compris entre environ 300 et environ 10.000,
- les blocs siloxane représentent de 10% environ à 95% environ en poids  
30 du copolymère bloc,

15

- le poids moléculaire moyen en nombre du copolymère bloc pouvant aller de 2.500 à 1.000.000 et de préférence compris entre 3.000 et 200.000 et encore plus particulièrement entre 6.000 et 100.000.

5 R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub> sont préférentiellement choisis parmi le groupe comprenant les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés comme par exemple les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle; les radicaux aryles comme par exemple phényle, naphtyle, les radicaux aralkyls ou alkylaryles comme par exemple benzyle, phényléthyle, les radicaux tolyle, 10 xylyle.

Z est de préférence -R"-, -R"-CO-, -R"-NHCO-, -R"-NH-CO-NH-R'"-, -R"-OCONH-R'"-NHCO-, où R" est un groupe alkylène divalent, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, comme par exemple l'éthylène, le propylène ou le butylène, linéaire ou ramifié et R'" est un groupe alkylène divalent ou un groupe arylène divalent comme -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-.

15 Encore plus préférentiellement, Z représente un radical alkylène divalent, plus particulièrement le radical -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- Ou le radical C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, linéaires ou ramifiés.

20 La préparation des copolymères blocs mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est décrite dans la demande européenne EP 0 492 657 A1, dont l'enseignement est inclus dans la présente description.

25 De tels produits sont par exemple commercialisés sous la dénomination SILICONE FLUID FZ-2172 par la société OSI.

Les silicones selon l'invention peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuses ou éventuellement sous forme de dispersions ou d'émulsions 30 aqueuses.

16

L'association selon l'invention peut en particulier être utilisée pour épaissir, voire gélifier, des milieux aqueux de manière à obtenir, par exemple des gels aqueux.

Elle peut éventuellement être utilisée dans le cadre de l'épaississement 5 d'émulsions, en particulier pour des émulsions exemptes de tensioactifs, ou pour l'épaississement de dispersions aqueuses.

On peut ainsi envisager des applications notamment dans les domaines de la cosmétique, de la dermatologie ou de l'hygiène, pour l'épaississement notamment de gels de soin ou de nettoyage de la peau ou des cheveux, de 10 gels coiffants, de gels solaires, de gels de maquillage et de gels buccodentaires ou pour l'épaississement des émulsions et notamment des émulsions huile-dans-eau, par exemple dans les crèmes de soin, de nettoyage, de maquillage de la peau ou des cheveux, les crèmes solaires, voire capillaires.

15

De préférence, la composition selon l'invention comprend moins de 5% en poids de tensioactif.

Les quantités de silicone oxyalkylénée et de polymère amphiphile à ajouter à 20 un milieu aqueux pourront également être déterminées par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales. On peut notamment envisager une composition comprenant 0,1 à 15% en poids de polymère amphiphile, de préférence de 0,2 à 1 0% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité de silicone peut être de 0,005% à 15% en poids par rapport au 25 poids total de la composition. De préférence, on utilise les silicones en une quantité telle que l'on obtient un rapport pondéral silicone/polymère amphiphile compris entre 0, 1 et 1 0.

On peut ainsi obtenir une composition épaisse, ayant une viscosité comprise entre 200 et 30 000 cp (mPa.s), et comprenant une quantité très faible d'agents 30 épaisseurs, pouvant être de l'ordre de 0,8 à 3% en poids par exemple.

17

Selon l'application envisagée, la composition peut comprendre les constituants habituels à ce type de composition.

On peut citer tout additif usuellement utilisé dans le domaine considéré, tel que les pigments, les charges et/ou les nacres, des antioxydants, des parfums, 5 des conservateurs, des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, des tensioactifs, les autobronzants.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les 10 propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

15    Exemple 1

On mesure la viscosité à 25°C d'une composition aqueuse comprenant 1% en poids de matière active de polymère et 0,1% ou 0,5% en poids de matière active de silicone (pH 7 avec de l'amino-2 méthyl-2 propanol-1).

On obtient les résultats suivants :

Polymère	Silicone	Viscosité
1% Acrysol ICS	---	1300 cps
1 % Acrysol ICS	0,1% Fancorsil SLA	1650 cps
1/o Acrysol ICS	0, 1 % Silwax WDIS	1700 cps
1% Acrysol ICS	0,1% Fancorsil LIM-1	2400 cps
1% Acrysol ICS	0,5% Fancorsil LIM-	4300 cps
1% Acrysol ICS	0, 1 % Silwet L 77	2700 cps

18

1% Acrysol ICS	0, 1 % Silphos A 1 00	1750 cps
1% Acrysol ICS	0,5% Silphos A 100	2400 cps
1% Acrysol ICS	0, 1 % Silicone sulfate	2080 cps

Les composés employés sont les suivants

- Acrysol ISC commercialisé par Rohm & Haas :Terpolymère acide acrylique / acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>. / méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné à 20 moles d'oxyde d'éthylène.
- Fancorsil SLA commercialisé par Fanning Corporation : Polydiméthylsiloxane polyoxyéthyléné à groupements adipate
- Silwax WD-IS commercialisé par Siltech : Polydiméthylsiloxane polyoxyéthyléné à groupements stéarate
- Fancorsil LIM-1 commercialisé par Fanning Corporation Polydiméthylsiloxane polyoxyéthyléné à groupements eicosanoate
- Silwet L 77 commercialisé par OSI : Heptaméthyltrisiloxane polyoxyéthyléné à 8 moles d'oxyde d'éthylène
- Silphos A 1 00 commercialisé par Siltech : Polydiméthylsiloxane polyoxyéthyléné à groupements phosphate
- Silicone sulfate commercialisé par Siltech : Polydiméthylsiloxane polyoxyéthyléné à groupements sulfate

On constate donc que l'ajout d'une silicone, à un polymère amphiphile permet d'améliorer le pouvoir épaisseur dudit polymère amphiphile alors que la silicone utilisée seule n'apporte aucune viscosité.

De plus, la composition obtenue présente une viscosité adéquate, tout en comprenant une faible quantité d'épaisseur.

25

Ces compositions ont une texture fondante, non cassante.

#### Exemple 2

On a préparé un gel de coiffage de composition suivante :

- Terpolymère acide méthacrylique / acrylate d'éthyle /		
5      méthacrylate de stéaryle polyoxyéthyléné (ACRYSOL 22		
de Rohm & Haas)	2 g	
- SILWAX WD IS	0,3 g	
- Amino-2 méthyl-2 propanoi-	qs	pH 7,5
- Eau déminéralisée	qsp	100 g

### Exemple 3

On a préparé un gel de coiffage de composition suivante

15	-ACRYSOL22	1 g
	- SILPHOS A 100	0,5 g
	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	qs
	- Eau déminéralisée	qsp

### Exemple 4

On a préparé un gel de coiffage de composition suivante :

25	- Copolymère acide méthacrylique / acrylate d'alkyle en		
	C8-C22 / allyl éther d'alkyle en Cl-C22 (RHEOVIS CR		
	de Allied Colloid)	4 g	
	- SI LWET L77	0,4 g	
30	- Amino-2 méthyl-2 propanol-1	qs	pH 7
	- Ethanol	6,8 g	

- Eau déminéralisée 20 gsp 100 g

### Exemple 5

5 On compare ci-après des compositions conformes à l'invention comprenant comme polymère amphiphile, l'Acrysol 22 avec des compositions conformes à l'art antérieur comprenant du Natrosol Plus. On utilise une silicone copolyol en tant que silicone polyoxyalkylénée. On étudie la viscosité ainsi que la réponse cosmétique obtenues pour l'une et l'autre des formulations.  
10

	A	B	C	D	E	F
Acrysol 22	1		1		1	
AMP	0.35		0.35		0.35	
Natrosol Plus		1		1		1
Silwet L77			0.1	0.1		
Fancorsil LIM					0.1	0.1
Eau qsp (g)	100	100	100	100	100	100

## 15 Energie de viscosité

	A	B	C	D	E	F
Viscosité(cps)	1060	160	3400	224	2030	216

Les compositions C et E sont nettement supérieures à A. Les compositions D et F sont équivalentes à B.

20

Réponse cosmétique: douceur sur mèches SA 20

	A	B	C	D	E	F
Douceur	3.00	3.25	4.00	3.50	4.25	3.00

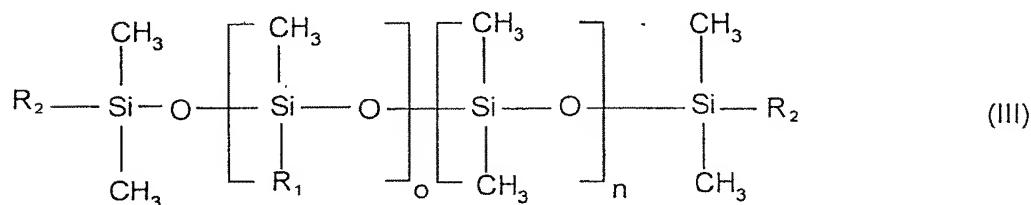
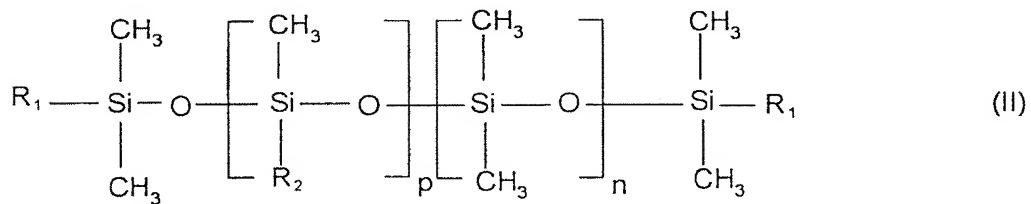
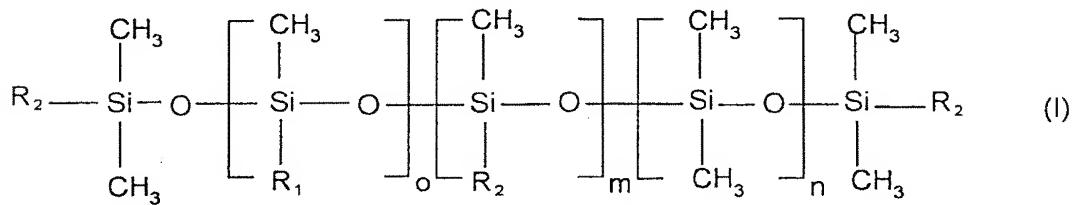
Les compositions C et E sont nettement supérieures à A. Les compositions D et F sont équivalentes à B.

5

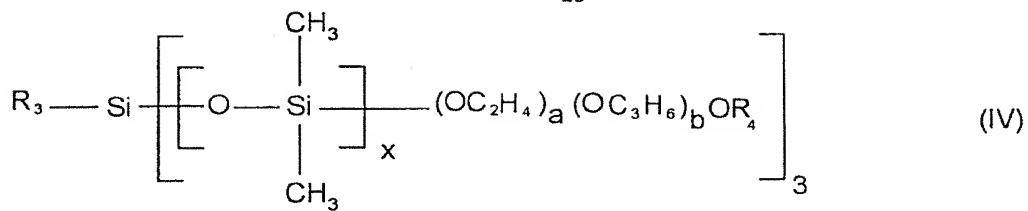
L'utilisation de polymères tels que l'Acrysol 22 conformément à l'invention permet d'obtenir des gels de viscosité élevée et qui sont limpides. Par association avec les silicones définies dans l'invention, on obtient une synergie de viscosité qui ne se produit pas avec le Natrosol Plus. Ces silicones 10 conduisent à une amélioration cosmétique qui ne se produit pas avec le Natrosol Plus. Les compositions conformes à l'invention possèdent donc une viscosité, une limpidité et un effet cosmétique améliorés par rapport aux compositions de l'art antérieur.

22  
REVENDICATIONS

1. Composition comprenant, dans une phase aqueuse, l'association d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles, sous réserve que ce polymère amphiphile ne soit pas un éther de cellulose rendu hydrophobe, et d'une silicone polyoxyalkylénée choisie parmi les composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) ou (V):



23



formules (I), (II), (III) ou (IV) dans lesquelles

5

- $\text{R}_1$ , identique ou différent, représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1\text{-C}_{30}$  ou phényle,
- $\text{R}_2$ , identique ou différent, représente un radical
- 10     $-\text{C}_c\text{H}_{2c}\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O)}_b\text{-R}_5$  ou un radical  $-\text{C}_c\text{H}_{2c}\text{-O-(C}_4\text{H}_8\text{O)}_a\text{-R}_5$
- $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , et de préférence le radical méthyle,
- $\text{R}_5$ , identique ou différent, est choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 12 atomes de carbone, un radical alcoxy, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, un radical acyle, linéaire ou ramifié, de 2 à 30 atomes de carbone,  $-\text{SO}_3\text{M}$ , aminoalcoxy en  $\text{C}_1\text{-C}_6$  éventuellement substitué sur l'amine, aminoacyle en  $\text{C}_2\text{-C}_6$  éventuellement substitué sur l'amine,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM})_2$ , aminoalkyle éventuellement substitué sur l'amine et sur la chaîne alkyle, carboxyacyle en 15     $\text{C}_2\text{-C}_{30}$ , un groupement phosphono éventuellement substitué par un ou deux radicaux aminoalkyle substitués,  $-\text{CO}(\text{CH}_2)_d\text{COOM}$ ,  $-\text{COCHR}_7(\text{CH}_2)_d\text{COOM}$ ,
- 20     $-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_d\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_3^+\text{Y}$ , un groupement phosphate,
- $\text{M}$ , identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, Na, K, Li,  $\text{NH}_4^+$  ou une amine organique,
- 25    -  $\text{R}_7$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical  $\text{SO}_3\text{M}$ ,
- $d$  varie de 1 à 10,
- $m$  varie de 0 à 20,
- $n$  varie de 0 à 500,

- o varie de 0 à 20,
- p varie de 1 à 50,
- a varie de 0 à 50,
- b varie de 0 à 50,

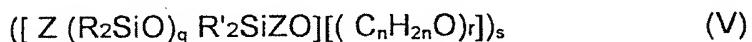
5 - a + b est supérieur ou égal à 2,

- c varie de 0 à 4,
- x varie de 1 à 1 00,
- Y représente un anion minéral ou organique monovalent,

sous réserve que lorsque la silicone est de formule (II) avec R<sub>5</sub> désignant

10 hydrogène alors n est supérieur à 12;

la silicone polyoxyalkylénée peut présenter la formule (V) :



15 formule (V) dans laquelle :

- R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent,
- n est un nombre entier allant de 2 à 4,
- q est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200

20 et encore plus particulièrement entre 4 et 1 00.

- r est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 1 00.
- s est un nombre supérieur ou égal à 4, de préférence compris entre 4 et 1000 et encore plus particulièrement entre 5 et 300,

25 - Z représente un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un bloc polyoxyalkylène par un atome d'oxygène.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le polymère

30 amphiphile est choisi parmi les polymères naturels, éventuellement modifiés, les polymères amphiphiles radicalaires, les polycondensats et leurs mélanges.

3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle le polymère amphiphile est choisi parmi les polymères anioniques ou non ioniques.

5

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 5% en poids de tensioactif par rapport au poids total de la composition.

10 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 15% en poids de polymère amphiphile, de préférence 0,2 à 10% par rapport au poids total de la composition.

15 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,005% à 15% en poids de silicones polyoxyalkylénées, par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport pondéral silicone/polymère amphiphile est compris entre 0, 1 et 10.

20

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité comprise entre 200 et 30 000 cp (mPa.s).

25 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel aqueux ou d'une émulsion.

30 10. Utilisation de l'association d'une silicone polyoxyalkylénée choisie parmi les composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) ou (V), et d'un polymère amphiphile, sous réserve que ce polymère amphiphile ne soit pas un éther de cellulose rendu hydrophobe, en tant qu'agent épaisseur d'une composition comprenant une phase aqueuse.

11. Utilisation d'une silicone polyoxyalkylénée choisie parmi les composés de formules générales (I), (II), (III), (IV) ou (V) pour améliorer le pouvoir épaississant d'un polymère amphiphile qui comporte au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles dans une composition comprenant une phase aqueuse, sous réserve que ce polymère amphiphile ne soit pas un éther de cellulose rendu hydrophobe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/02473

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08L83/12 A61K7/48 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	FR 2 739 282 A (OREAL) 4 April 1997 see claims 1-25 see page 2, line 6 - line 13 ---	1-11
P, X	FR 2 739 283 A (OREAL) 4 April 1997 see claims 1-31 see page 2, line 10 - line 17 ---	1-11
X	FR 2 709 955 A (OREAL) 24 March 1995 see claims 1-14 see page 8, line 13 - line 15 see page 9; example 1 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

24 March 1998

Date of mailing of the international search report

07/04/1998

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/02473

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 426 520 A (OREAL) 8 May 1991 see claims 1,13,24 see page 2, line 8 - line 18 see page 3, line 43 - line 47 see page 6, line 40 - page 7, line 35 see page 9, line 1 - line 14 ----	1
X	US 5 330 758 A (HANSENNE-RICHOUX ISABELLE ET AL) 19 July 1994 see claims 1,11,13,14 see column 4, line 12 - line 13 see column 6, line 4 - line 26 ----	1
A	EP 0 412 706 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claims 1-4,9 see page 5, line 6 - line 7 see page 5, line 15 - line 21 see page 7, line 32 - line 57 see page 10, line 7 - line 45 ----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/02473

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2739282 A	04-04-97	WO 9712586 A		10-04-97
FR 2739283 A	04-04-97	EP 0769290 A JP 9110632 A		23-04-97 28-04-97
FR 2709955 A	24-03-95	NONE		
EP 0426520 A	08-05-91	FR 2653016 A AT 107161 T AU 649417 B AU 6454790 A CA 2027517 A DE 69009933 D DE 69009933 T ES 2055372 T JP 3193721 A US 5536493 A		19-04-91 15-07-94 26-05-94 18-04-91 14-04-91 21-07-94 22-09-94 16-08-94 23-08-91 16-07-96
US 5330758 A	19-07-94	FR 2658721 A CA 2036279 A DE 69100161 T EP 0444983 A JP 4234805 A		30-08-91 24-08-91 03-03-94 04-09-91 24-08-92
EP 0412706 A	13-02-91	US 5104646 A AT 128349 T AU 646811 B AU 6016090 A CA 2022469 A CN 1049969 A DE 69022670 D JP 3141214 A NZ 234795 A		14-04-92 15-10-95 10-03-94 07-02-91 08-02-91 20-03-91 02-11-95 17-06-91 26-01-94

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No

PCT/FR 97/02473

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08L83/12 A61K7/48 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 6 C08L A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	FR 2 739 282 A (OREAL) 4 avril 1997 voir revendications 1-25 voir page 2, ligne 6 - ligne 13 ---	1-11
P, X	FR 2 739 283 A (OREAL) 4 avril 1997 voir revendications 1-31 voir page 2, ligne 10 - ligne 17 ---	1-11
X	FR 2 709 955 A (OREAL) 24 mars 1995 voir revendications 1-14 voir page 8, ligne 13 - ligne 15 voir page 9; exemple 1 ---	1 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  24 mars 1998	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  07/04/1998
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Depijper, R

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Dem.	Internationale No
PCT/FR 97/02473	

**C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 426 520 A (OREAL) 8 mai 1991 voir revendications 1,13,24 voir page 2, ligne 8 - ligne 18 voir page 3, ligne 43 - ligne 47 voir page 6, ligne 40 - page 7, ligne 35 voir page 9, ligne 1 - ligne 14 ----	1
X	US 5 330 758 A (HANSENNE-RICHOUX ISABELLE ET AL) 19 juillet 1994 voir revendications 1,11,13,14 voir colonne 4, ligne 12 - ligne 13 voir colonne 6, ligne 4 - ligne 26 ----	1
A	EP 0 412 706 A (PROCTER & GAMBLE) 13 février 1991 cité dans la demande voir revendications 1-4,9 voir page 5, ligne 6 - ligne 7 voir page 5, ligne 15 - ligne 21 voir page 7, ligne 32 - ligne 57 voir page 10, ligne 7 - ligne 45 ----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No

PCT/FR 97/02473

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2739282 A	04-04-97	WO 9712586 A	10-04-97
FR 2739283 A	04-04-97	EP 0769290 A JP 9110632 A	23-04-97 28-04-97
FR 2709955 A	24-03-95	AUCUN	
EP 0426520 A	08-05-91	FR 2653016 A AT 107161 T AU 649417 B AU 6454790 A CA 2027517 A DE 69009933 D DE 69009933 T ES 2055372 T JP 3193721 A US 5536493 A	19-04-91 15-07-94 26-05-94 18-04-91 14-04-91 21-07-94 22-09-94 16-08-94 23-08-91 16-07-96
US 5330758 A	19-07-94	FR 2658721 A CA 2036279 A DE 69100161 T EP 0444983 A JP 4234805 A	30-08-91 24-08-91 03-03-94 04-09-91 24-08-92
EP 0412706 A	13-02-91	US 5104646 A AT 128349 T AU 646811 B AU 6016090 A CA 2022469 A CN 1049969 A DE 69022670 D JP 3141214 A NZ 234795 A	14-04-92 15-10-95 10-03-94 07-02-91 08-02-91 20-03-91 02-11-95 17-06-91 26-01-94